

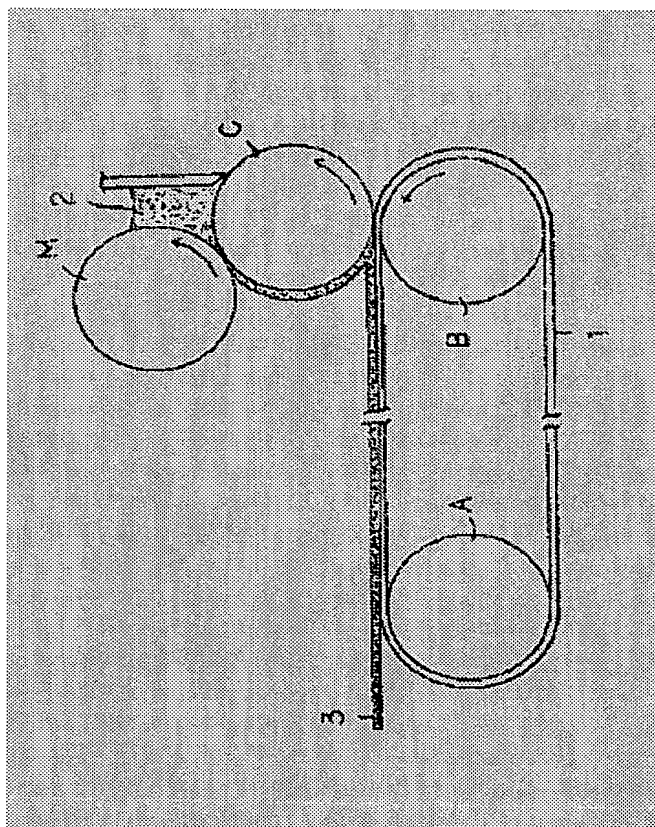
COMPOSITION FOR CERAMIC GREEN SHEET

Patent number: JP3170360
Publication date: 1991-07-23
Inventor: TANAKA TAKAFUMI; ONISHI YUTAKA; ONIGATA KAZUHARU;
MURAI SHUNJI
Applicant: TAIYO YUDEN KK
Classification:
- **International:** B28B3/12; C04B26/04; C04B35/00
- **European:**
Application number: JP19890308863 19891130
Priority number(s): JP19890308863 19891130

Abstract of JP3170360

PURPOSE: To produce a composition for ceramic green sheets of a uniform thickness by mixing a specific amount of one or more polyvinyl butyral resins as a binder with ceramic powder in producing the ceramic green sheets as a material for multilayered ceramic capacitors.

CONSTITUTION: One or two or more polymer compounds such as polyvinyl butyral resins as a binder are added to ultrafine powdery ceramics and a plasticizer such as a phthalic acid ester and an organic solvent such as alcohols are further added and mixed therewith to provide the form of a slurry. The resultant slurry is then vacuum-defoamed and the defoamed slurry 2 is subsequently fed to a three-roll reverse coater to produce a ceramic green sheet 3 utilizing a polyethylene terephthalate film 1. In this case, the ceramic green sheet of a uniform thickness can be produced by regulating the total value of $AX(x)+BX(y)$... resulting from the products of the polymerization degrees (x), (y)... of the respective polyvinyl butyral resins and the amounts thereof used A, B... (g) based on 100g ceramic powder to ≥ 5500 .



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

平3-170360

⑬ Int. Cl.⁵

C 04 B 35/00
B 28 B 3/12
C 04 B 26/04
35/00

識別記号

1 0 8

庁内整理番号

Z
G

8924-4G
7224-4G
6345-4G
8924-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 セラミックグリーンシート用組成物

⑯ 特 願 平1-308863

⑰ 出 願 平1(1989)11月30日

⑱ 発 明 者	田 中 貴 文	東京都台東区上野6丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑱ 発 明 者	大 西 豊	東京都台東区上野6丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑱ 発 明 者	鬼 形 和 治	東京都台東区上野6丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑱ 発 明 者	村 井 俊 二	東京都台東区上野6丁目16番20号	太陽誘電株式会社内
⑲ 出 願 人	太陽誘電株式会社	東京都台東区上野6丁目16番20号	
⑳ 代 理 人	弁理士 佐 野 忠		

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックグリーンシート用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) セラミック原料粉末と結合剤を少なくとも含有するセラミックグリーンシート用組成物において、上記結合剤として1種又は2種以上のポリビニルブチラール樹脂を用い、かつそれぞれのポリビニルブチラール樹脂の配合度と、セラミック原料粉末100gに対するそれぞれの使用量(g)との積の合計が5500以上であることを特徴とするセラミックグリーンシート用組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、セラミックグリーンシート用組成物に関する。

(従来技術)

セラミックグリーンシートは、積層セラミックコンデンサを得る場合等に用いられるものであって、セラミックの原料粉末を樹脂等と混合しシ-

ト状に成形したものである。これを積層セラミックコンデンサにするには、その複数枚が積層されて焼成されるが、その際その両主面に電極を形成してから積層される。そして、それぞれの電極をその両端部において互い違いに他の導体に接続し、各々においてセラミックを挟持した対向する電極の間で容量を得る並列接続のセラミックコンデンサが得られる。

この積層セラミックコンデンサも他の電子素子と同様にコンパクトで高性能であることが求められており、その大きさが例えば縦、横1mm程度、高さが0.5mm程度のものになると、積層される個々のセラミックグリーンシートの厚さは20μm以下になる。このような薄いセラミックグリーンシートを製造するには、これに使用するセラミック原料粉末も1.0μm以下の微粉末に成らざるを得ない。

ところで、セラミックグリーンシートは、例えば表面にシリコン樹脂塗膜を形成したポリエチレンテレフタレートフィルム(表面加工PETフィ

Best Available Copy

ルム)を回行させておき、これに粘潤なセラミックグリーンシート配合物のスラリーを供給してドクターブレードにより一定の厚さになるように掻き取り、乾燥させてシートを表面加工PETフィルムから剥がし取るドクターブレード法によっても製造されているが、 $20\mu\text{m}$ 以下の薄いセラミックグリーンシートを塗工する場合、表面加工PETフィルム及び機械的精度対応のため、3本ロールリバースコーターも良く使用されている。

3本ロールリバースコーターは、第1図に示すように、例えば二本のA、Bロール間に上記した表面加工PETフィルム1を回行可能に設け、これに隣接して互いに逆回転のCロールとMロールを接触可能に設け、これらのロールの間に上記セラミックグリーンシート配合物のスラリー2を供給し、これらロールの間隔を調節してCロールに均一厚さのスラリー塗布層を形成し、これを回行させた上記表面加工PETフィルム1に接触させてこれに転写させ、図示省略した乾燥機により乾燥させて剥ぎ取り、セラミックグリーンシート3を得るものである。

3

ラミック原料の比重が大きいので、これを $1.0\mu\text{m}$ 以下に微粉化した場合、3本ロールリバースコーターにおいてCロールから表面加工PETフィルム1にスラリーが円滑に転写せず、均一な厚さのグリーンシートを得ることができない。

本発明の目的は、均一厚さを有するセラミックグリーンシートを得るための組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、上記課題を解決するために、セラミック原料粉末と結合剤を少なくとも含有するセラミックグリーンシート用組成物において、上記結合剤として1種又は2種以上のポリビニルブチラール樹脂を用い、かつそれぞれのポリビニルブチラール樹脂の重合度と、セラミック原料粉末100gに対するそれぞれの使用量(g)との積の合計が5500以上であることを特徴とするセラミックグリーンシート用組成物を提供することである。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明においては、結合剤として1種又は2種

のである。

このような3本ロールリバースコーター等でセラミックグリーンシートを製造するには、これに用いるセラミック原料配合物のスラリーは、セラミック原料粉末を、ポリビニルブチラール樹脂のような高分子化合物からなる結合剤と、フタル酸エステル、脂肪酸エステル、グリコール誘導体等の可塑剤と、アルコール類、セロソルブ類、ケトン類、芳香族系等の有機溶剤等を混合したもので、脱泡した後使用される。

このようなスラリーから均一厚さの強度の大きいセラミックグリーンシートが得られるには、上記3本ロールリバースコーターにおいてCロールから表面加工PETフィルムへのスラリー2の転写が円滑に行われ、かつ表面加工PETフィルム1からセラミックグリーンシートが容易に剥離することである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、従来から結合剤に使用しているポリビニルブチラールを混合したスラリーは、セ

4

以上のポリビニルブチラール樹脂を使用するが、それぞれのポリビニルブチラール樹脂の重合度を x 、 y 、・・・とし、セラミック原料粉末100gに対するこれらの使用量(g)をA、B、・・・とすると、次の式で表される。

$$A \times x + B \times y + \dots \geq 5500 \quad (1)$$

$$\text{ここで、} 15 \geq A + B + \dots \geq 8 \quad (2)$$

$$5000 \geq x, y, \dots \geq 100 \quad (3)$$

が好ましい。すなわち、(2)式の下限値はセラミックグリーンシートの後加工等における取扱いの上で形状を保持し得る最低の機械的強度を必要とする点からの限定であり、また、その上限値はセラミックグリーンシートを焼成して得た例えばコンデンサのセラミックとしての内部欠陥を少なくし、その組織を緻密にする必要からの限定である。また、(3)式の下限値は樹脂の物性を示すための限定であり、その上限値は樹脂溶液とした場合に粘度が高過ぎないためである。

上記(1)式において、重合度 x 、 y 、・・・は同一でも良く、また、使用量A、B、・・・も同一

Best Available Copy

であっても良い。この場合には、重合度 x' 、使用量 A' とすると次の式で表される。

$$A' \times x' \geq 5500 \quad (4)$$

上記(1)式において、重合度 x 、 y 、 \dots と使用量 A 、 B 、 \dots の選択は、セラミックグリーンシートを得るための原料配合物スラリーに用いる原料の種類、その組成比、セラミック原料粉末の粒径等によって決められる。上記原料の種類としては、セラミック原料粉末のほか上記した可塑剤、溶剤等を用いることができる。これらの配合成分は攪拌混合してスラリーが製造される。

上記は原料配合物スラリーを表面加工PETフィルムに転写させるために好ましい条件であるが、この表面加工PETフィルムからセラミックグリーンシートを剥離させるためには、結合剤として使用する上記ポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度は71以下が好ましい。なお、ブチラール化度とは、ポリビニルブチラールを構成するポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアセタール単分子のうち、全体に占めるポリアセタールを

モル%で表わしたものである。

〔作用〕

セラミックグリーンシート用組成物において、結合剤として1種又は2種以上のポリビニルブチラール樹脂を用い、その重合度とセラミック原料粉末100gに対する使用量(g)との積の和を5500以上にしたので、スラリーの粘度特性がチキソトロピックな性質を示さず、ニュートニアンに近い状態であるため、Cロールから表面加工PETフィルム等の担体への張り応力の伝達が十分に行なわれリバースコートでの転写性は良いと考えられる。

〔実施例〕

次に本発明の実施例を説明する。

まず、セラミック原料粉末として($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ — CaTiO_3)系で平均粒径が $0.8 \mu\text{m}$ の微粉末100gにポリビニルブチラール樹脂を下記表に示す重量(g)、フタル酸エステル系可塑剤 2g、溶剤としてエタノール13g、トルエン130gを加え、ウレタン玉石をボールとしたボールミルにて混合し、一定粘度(1000 ± 200 ポイズ)のスラリーとした。この

7

スラリーを真空脱泡して内部気泡を除いてから、第1図に示す三本ロールリバースコーターに供給しセラミックグリーンシートを作製した。なお、表面加工PETフィルムへの転写物の乾燥は80℃、5分により行った。

上記ポリビニルブチラール樹脂として種々の重合度及びブチラール化度のものを下記表に従って使用し(実施例1~11、比較例1~7)、得られたセラミックグリーンシートのシート強度、その製造工程での表面加工PETフィルムに対する転写性、表面加工PETフィルムからのセラミックグリーンシートの剥離性を測定した結果を下記表に示す。

なお、これらの測定法は以下の通りである。

① 転写性

リバースコーターCロール上での目視確認

② シート強度

100 mm × 30 mmのセラミックグリーンシートを今田製作所製(SV-50-D-50M)引張圧縮試験機により、両端より引張り、切れるときの力を測定し、単位厚み当たりの強度に換算する。

9

8

③ 剥離性

第2図に示すように130 mm × 30 mmの表面加工PETフィルム4についたままのセラミックグリーンシート5を垂直に立て、剥がれ終わるのに必要な荷重Fを測定する。なお、6は支持台である。

(この頁以下余白)

10

	ポリビニル ブチラール 樹脂の重合 度(-a)及び 混合比	添加量 (セラミ ック粉 末100g に対す る(g)-b	a × b の合計	ブチラ ール化 度	剥離 強度 (g)	シート 強度 (g/cm)	ロール からの 転写性
実施 例1	約650 100 %	9	5850	65±3	1.6	25	転写良 好
実施 例2	約600 100 %	9	7200	68±3	2.5	20	転写良 好
実施 例3	約600 100 %	7	5600	68±3	2.5	18	転写良 好
実施 例4	約850 100 %	9	7650	63±3	1.4	27	転写良 好
実施 例5	約850 100 %	7	5950	63±3	1.4	24	転写良 好
実施 例6	約850 100 %	9	7650	78±3	4.1	11	転写良 好
実施 例7	約850 100 %	7	5950	78±3	4.0	10	転写良 好
実施 例8	約1700 100 %	9	15300	65±3	1.4	33	転写良 好
実施 例9	約1700 100 %	7	11900	65±3	1.4	32	転写良 好
実施 例10	約650:約1700 -70 :30	9	6480	63±3 65±3	1.4	24	転写良 好
実施 例11	約650:約1700 -70 :30	8	5760	63±3 65±3	1.4	22	転写良 好

	ポリビニル ブチラール 樹脂の重合 度(-a)及び 混合比	添加量 (セラミ ック粉 末100g に対す る(g)-b	a × b の合計	ブチラ ール化 度	剥離 強度 (g)	シート 強度 (g/cm)	ロール からの 転写性
比較 例1	約300 100 %	9	2700	63±3	1.5	16	転写不 十分
比較 例2	約300 100 %	7	2100	63±3	1.5	14	転写不 十分
比較 例3	約350 100 %	9	3150	78±3	4.0	12	転写不 十分
比較 例4	約350 100 %	7	2450	78±3	4.0	10	転写不 十分
比較 例5	約650 100 %	7	4550	65±3	1.5	20	転写不 十分
比較 例6	約650:約1700 -80 :20	8	4640	63±3 65±3	1.4	20	転写不 十分
比較 例7	約650:約1700 -90 :10	8	3500	63±3 65±3	1.4	18	転写不 十分

(この頁以下余白)

11

上記結果から、a × b の合計が5500より大きい実施例のものはこれより小さい比較例のものに比べロールからの転写性が良いことがわかる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、セラミックグリーンシート用組成物において、その結合剤にポリビニルブチラール樹脂を用い、その重合度とセラミック原料粉末100gに対しての使用量(g)との積の和を5500以上にしたので、三本ロールリバースコーターにおいてロールから表面加工したPET フィルムに対する転写を円滑に行うことができ、均一な厚さのセラミックグリーンシートを得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は三本ロールリバースコーターの概略説明図、第2図は表面加工PET フィルムに対するセラミックグリーンシートの剥離性を試験する試験方法を示す説明図である。

図中、A、B、C、H はロール、1 は表面加工PET フィルム、2 はセラミックグリーンシート用組成物のスラリー、3 はセラミックグリーンシ-

13

12

トである。

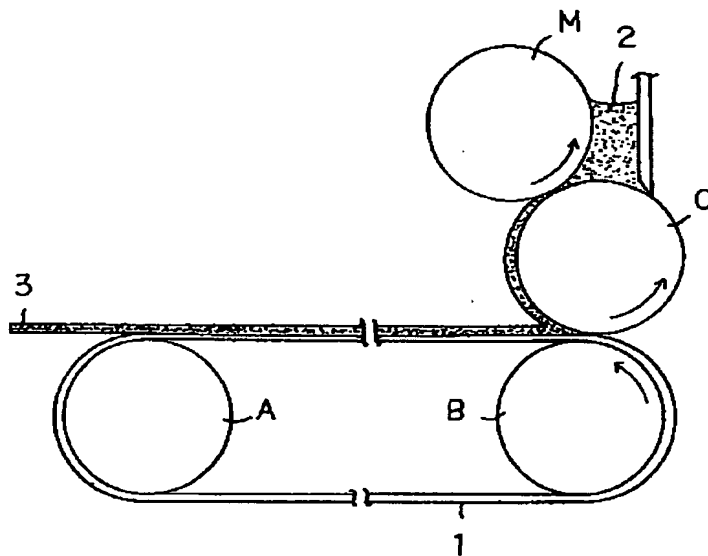
平成1 年11月30日

特許出願人 太陽誘電株式会社

代理人 弁理士 佐野 恵



第 1 图



第 2 图

